

HEAT-SHRINKABLE POLYSTYRENE RESIN FILM, LABEL USING THE FILM, AND CONTAINER

Patent number: JP2003094575
Publication date: 2003-04-03
Inventor: TAKEGAWA YOSHIKI; ITO KATSUYA; HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: *B32B7/02; B32B27/30; B65D25/20; B65D65/02; B65D65/40; C08J5/18; B32B7/02; B32B27/30; B65D25/20; B65D65/02; B65D65/40; C08J5/18; (IPC1-7): B32B27/30; B32B7/02; B65D25/20; B65D65/02; B65D65/40; C08J5/18; C08L25/04*
- european:
Application number: JP20010293385 20010926
Priority number(s): JP20010293385 20010926

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003094575

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable polystyrene resin film which is useful as a packaging material used in coating of a container, etc., binding, exterior finish, etc., especially a heat-shrinkable polystyrene resin film which has a low shrinkage proper temperature area and excellent applicability to aseptic packing packaging and short-time packaging and is excellent in solvent resistance, a label and a container using the film. **SOLUTION:** In the heat-shrinkable polystyrene resin film having at least one layer of a polystyrene resin, in the main shrinkage direction, a heat-shrinkage ratio expressed by the rate of change in length before and after treatment of immersing the film in water of 65 deg.C for 10 s is at least 5%, and at least one layer of the film has solvent resistance of 98% or below expressed by a weight reduction ratio before and after treatment of immersing the film in 1,3-dioxolane or ethyl acetate for 30 s and drying.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-94575

(P2003-94575A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003. 4. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 3 E 0 6 2
7/02	1 0 5	7/02	1 0 5 3 E 0 8 6
B 6 5 D 25/20		B 6 5 D 25/20	Q 4 F 0 7 1
65/02		65/02	A 4 F 1 0 0
65/40	B R L	65/40	B R L
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-293385 (P2001-293385)

(22) 出願日 平成13年9月26日 (2001. 9. 26)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベル、及び容器

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、特に収縮適正温度域が低く、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有し、また耐溶剤性に優れる熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベルおよび容器を提供する。

【解決手段】 少なくとも1層以上のポリスチレン系樹脂からなる層を有するフィルムであって、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、フィルムを構成する層の1層以上が、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層以上のポリスチレン系樹脂からなる層を有するフィルムであって、主収縮方向において、温度 65℃の温湯中に 10 秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が 5% 以上であり、フィルムを構成する層の 1 層以上が、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに 30 秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が 98% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 2】 少なくとも 1 層以上のポリスチレン系樹脂からなる層を有するフィルムであって、主収縮方向において、温度 65℃の温湯中に 10 秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が 5% 以上であり、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに 30 秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示されるフィルム全体の耐溶剤性が 98% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 3】 フィルムまたはフィルムを構成する少なくとも 1 層の動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、フィルムを構成する層の 1 層以上が、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに 30 秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が 98% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 4】 フィルムまたはフィルムを構成する少なくとも 1 層の動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに 30 秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示されるフィルム全体の耐溶剤性が 98% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 5】 主収縮方向において、温度 65℃の温湯中に 10 秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が 5% 以上であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 6】 動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸してなる層を少なくとも 1 層有することを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 7】 主収縮方向において、70℃から 100℃毎に 100℃までの各温度で、1 分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が 40% 以上であることを特徴とする請

求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 8】 それぞれポリスチレン系樹脂からなる 2 層以上の多層構成であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 9】 少なくとも 1 層がシンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムから構成されることを特徴とするラベル。

【請求項 11】 請求項 10 記載のラベルを装着してなる容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、特に収縮適正温度域が低く、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有し、また耐溶剤性に優れる熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベルおよび容器に関する。

【0002】

【従来の技術】熱収縮性フィルムは、収縮性という機能を有するため、接着剤や留め具等の固定手段を用いず、フィルム自体の収縮力と賦形性によって対象物に積層一体化させることができる。従って、積層や被覆による対象物の機械的保護ばかりでなく、結束、封緘などの機能も有する。さらに熱収縮フィルム自体に特殊な機能を有する場合、積層により、対象物に後付にてその特殊機能を付加することができる。この性質は、対象物の保存や流通時における保護と、表示性および意匠性の付与が主目的である包装分野に於いて有効に用いられている。例えば、ガラス製およびプラスチック製のボトルを含む瓶や、缶などの各種容器、及びパイプ、棒、木材、各種棒状体などの長尺物、または枚様体等の、被覆用、結束用、外装用又は封緘用として利用される。具体的には、表示、保護、結束、および機能化による商品価値の向上などを目的として、瓶のキャップ部、肩部、及び胴部の一部又は全体を被覆する用途に用いられる。さらに、箱、瓶、板、棒、ノートなどの被包装物を複数個ずつ集積して包装する用途や、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムにより包装する（スキンパッケージ）用途などにも用いられる。このときフィルムにあらかじめ表示、意匠目的の造形が付与されている場合、ラベルという商品となる。

【0003】熱収縮性フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、脂肪族系ポリオレフィン、およびその誘導体、塩酸ゴム

などが用いられている。通常、これらの素材からなるフィルムをチューブ状に成形し、例えば瓶にかぶせたり、パイプなどを集積した後、熱収縮させることにより包装や結束が行なわれる。しかし、従来の熱収縮性フィルムは、いずれも耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理やレトルト処理に耐えないため、食品、衛生用品、医薬品用途に適用する場合、高温での殺菌処理ができないという欠点がある。例えばレトルト処理を行うと、従来のフィルムは処理中に破損しやすいという問題点があった。

【0004】従来の熱収縮性フィルムの場合、ポリ塩化ビニル系樹脂からなるフィルムは、熱収縮特性は極めて良好であるものの、ラベルとする場合などの印刷時のインクとの接着性が悪く、さらにフィルム化に際して配合する添加剤のゲル状物を生成しやすいため、印刷面にピンホールを発生し易い。さらに、環境性の点から、廃棄、焼却が難しいという問題がある。ポリエステル系樹脂からなるフィルムは、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性等に優れるが、所望の熱収縮特性、接着性等を達成するためには精密な製造条件の制御技術が必要であり、コスト等の問題があった。

【0005】また、熱収縮性フィルムの有用性から、従来、熱収縮性フィルムではないフィルム、ラベルが使用されてきた分野にも熱収縮性フィルムが用いられるようになってきている。特に飲料容器のラベルは、紙や熱収縮性フィルムではないフィルムからなる貼り付けラベルから熱収縮性ラベルに置き換わってきたものが多い。特に、プラスチックボトル容器のラベル分野ではリサイクルの問題にも関連して熱収縮ラベルの応用が盛んであり、様々な包装意匠の形態、方式が実施されている。中でも低温湿熱収縮工程は、最近のクリーン化技術、滅菌技術、包装の高速化技術等の複合により可能となった無菌充填包装に用いられる工程であり、これにより飲料等を短時間の滅菌後、さらに比較的低温で短時間の工程によって包装を完了することができ、内容物の熱劣化防止、包装能率の向上が図れる。低温湿熱収縮工程に使用できる熱収縮フィルムは、低温域での収縮性に優れることが必要であり、さらに収縮速度が比較的速いことが工程通過時間の短縮の点からも有利である。従来、このような特性を有するフィルムとして熱収縮性ポリエステル系樹脂フィルムが用いられていたが、ボトルとラベルの分別回収が必要な場合、分別しにくく、比重分離が可能である熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの使用が求められていた。しかし、従来のポリスチレン樹脂はガラス転移温度が100℃付近にあり、低温収縮性に劣るという問題があり、これを解決する方法が試みられてきたが、収縮温度を低く設定すると包装前の状態での自然収縮が大きくなったり、収縮装着後の耐熱性が低下するなどの問題が生じていた。

【0006】また、従来のポリスチレン系樹脂フィルムは、印刷用インクに含まれる溶剤に一部溶解あるいは膨

潤し、良好な印刷を行うことが難しく、さらに、ラベルを製造する際に溶剤接着を行うと、溶剤により過剰に膨潤して、ラベルの外観不良やブロッキングを生じることがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐溶剤性に優れ、また低温収縮性に優れて低温収縮工程においても熱収縮率が十分に大きく、熱収縮時にフィルムに収縮むらが発生せず、美しい外観をもち、さらに収縮後に高温条件下にさらされてもその外観を安定して保持する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベル、及び容器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1層以上のポリスチレン系樹脂からなる層を有するフィルムであって、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、フィルムを構成する層の1層以上またはフィルム全体の、1、3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、およびフィルムまたはフィルムを構成する少なくとも1層の動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、フィルムを構成する層の1層以上またはフィルム全体の、1、3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベルおよび容器である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のフィルムは、少なくとも1層以上のポリスチレン系樹脂からなる層を有するフィルムである。本発明のフィルムがポリスチレン系樹脂からなる層以外の層を有する場合の他層の構成は特に限定されず、例えばポリエステル系樹脂からなる層が挙げられる。本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂の構成は、後述の特性を現出可能であれば特に限定されないが、2種以上のポリスチレン系樹脂の混合及びその配合比、2種以上のポリスチレン成分の共重合体の使用およびその成分量比、スチレン以外の単量体成分を含有するポリスチレン共重合体の使用およびその成分量比、さらには後述のような延伸条件等の製造条件の調整、可塑化剤、ポリスチレン重合時あるいは重合体への相溶化剤等の添加剤の配合などにより、所望の特性を得ることができる。特に、アイソタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂や、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有することが好ましい。さらに

好ましくは、ポリスチレン系樹脂として、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いるのがよい。アイソタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂や、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、機械的強度、加熱保存時などの耐熱性が向上する。このようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、ポリスチレンの、密度が低く、リサイクル工程での分離に有利である点に加え、耐熱性、特に加熱保存時などの耐熱性に優れ、フィルム形成後に経時的に収縮することによる印刷ピッチの変化が低減し、ラベルとして高精度の印刷を行うこともできる。更に印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も向上し、印刷性に優れる。

【0010】上記シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および／または置換フェニル基を核磁気共鳴法により定量するタクティシティにおいて、ダイアッド（構成単位が二個）で好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上であるのがよく、また、ペンタッド（構成単位が5個）で好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上であるのがよい。

【0011】本発明に使用するポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ（p-、m-、またはo-メチルスチレン）、ポリ（2, 4-, 2, 5-, 3, 4-, または3, 5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）等のポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-ブロモスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）等のポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロメチルスチレン）等のポリ（ハロゲン化置換アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-メトキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-エトキシスチレン）等のポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-カルボキシメチルスチレン）等のポリ（カルボキシアリルスチレン）ポリ（p-ビニルベンジルプロピルエーテル）等のポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（p-トリメチルシリルスチレン）等のポリ（アルキルシリルスチレン）、さらにはポリ（ビニルベンジルジメトキシホスファイド）等が挙げられる。

【0012】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムの少なくとも1層を構成するポリスチレン系樹脂が、熱収縮開始温度を低くすることや、耐衝撃性の向上を目的として、可塑化剤、相溶化剤等を、ポリスチレン重合時あるいは重合体へ配合したものであるのが好ましい。

【0013】本発明においては、特に、フィルムの少なくとも1層を構成するポリスチレン系樹脂に対し、熱可

塑性樹脂および／またはゴム成分を添加することが好ましい。上記熱可塑性樹脂としてはアタクチック構造を有するポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂をはじめ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。上記ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から、それぞれ一種以上を選んで共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。このようなゴム状共重合体としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体、さらにこれらのブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム等が挙げられる。上記の、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、主としてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂に対する分散性が良好であり、その結果、ポリスチレン系樹脂に対する物性改良効果が大きい。特に、相溶性調整剤としては、上記のスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好適である。

【0014】ゴム成分としては、他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルエステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が使用できる。

【0015】本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は好ましくは10,000以上、さらに好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が低下しやすい。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、1,500,000以上となると、延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることがあるため、1,500,000未満であることが好ましい。

【0016】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムには、静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上させるためや、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等を目的として、他の樹脂、可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合できる。

【0017】本発明のフィルムを構成する素材として、上記のようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、各種の熱収縮特性に優れ、また自然収縮率が低減され、ラベル形成時などのインクとの接着性などの印刷性に優れ、フィルムの印刷面にピンホールなどが発生することもない。さらに、廃棄性に優れ、焼却された場合の環境への影響も少ない。

【0018】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、2層以上の多層構成であるのが好ましい。多層構成とすることにより、熱収縮特性および自然収縮率抑制性が優れる。特に、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、それぞれポリスチレン系樹脂からなる2層以上の多層構成であるのが好ましく、少なくとも1層がシンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有するのがさらに好ましい。

【0019】2層以上の多層構成とする場合、積層方法は特に限定されず、フィルム形成と同時に積層しても、別個にフィルム形成した後積層しても良い。別個にフィルム形成した後積層する場合、フィルムの延伸前あるいは延伸後に、フィルムに溶解した樹脂を塗布するコーティング法、複数のフィルムやシートを接着するドライラミネート法、サーマルラミネート法、フィルムに押出法により積層する押出ラミネート法等が挙げられ、フィルム形成と同時に積層する場合、複数層を熔融共押出する方法（CCF法）等が挙げられる。各層が互いに物性が近い樹脂からなる場合、フィルムの延伸前にCCF法により積層する方法が好ましい。

【0020】2層以上の多層構成とする場合、各層の層構成や厚み比率は特に限定されないが、3層構成以上であって各表面層が同組成の樹脂からなる場合、中心層は表面層より厚みが大きいのが好ましい。

【0021】上記のような本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂は、従来一般に使用される押し出し法、カレンダー法等の方法によりフィルム状に形成される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法も、従来一般に使用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の方法を使用できる。上記方法のいずれにおいても、延伸は逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、及びこれらの組合わせのいずれによって行ってもよい。上記2軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方を先に行う逐次2軸延伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを製造する場合の好ましい条件について以下に示す。延伸倍率は1.0倍から6.0倍であるのが好ましく、所定の一方の倍率と該方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なってもよい。延伸工程においては、フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上（ $T_g + 50$ ）℃以下の温度で予熱を行うのが好ま

しい。延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、30℃～150℃の加熱ゾーンを約1秒～30秒通すことが好ましい。また、フィルムの延伸後であって、熱固定を行う前、もしくは行った後に、適度な度合で弛緩処理を行ってもよい。さらに、上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後にさらに冷却工程を付加してもよい。

【0022】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの全体厚さは特に限定されないが、6～250 μ mの範囲であるのが好ましい。

【0023】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上である。好ましくは、前記熱収縮率が10%以上、さらに好ましくは20%以上であるのがよい。前記熱収縮率が5%未満であると、低温収縮性が低下し、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムによる無菌充填包装等への使用ができなくなる。

【0024】所望の前記熱収縮率を得るための方法としては、熱収縮性フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の種類や配合比の選択、添加成分の配合等によりフィルムのガラス転移温度を低くすること、さらには、ガラス転移温度に対応した延伸温度の低下等が挙げられる。フィルムを構成する樹脂組成物が完全相溶系の場合は、ガラス転移温度が各構成成分の重み付き平均値となるため、ガラス転移温度を収縮工程温度領域まで下げるために添加成分の使用が多くなり、耐熱性、寸法安定性が低下しやすい。フィルムを構成する樹脂組成物が非相溶系の場合は、主要構成成分であるポリスチレン系樹脂のガラス転移温度付近で収縮するが、相溶性調整用の改質剤を用いて、構成成分の分散状態を調整することにより、ポリスチレン系樹脂の耐熱性を保持したまま、フィルムのガラス転移温度を添加成分のガラス転移温度に低下させることができる。

【0025】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムを構成する層の1層以上が、1,3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であるか、1,3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示されるフィルム全体の耐溶剤性が98%以下である必要がある。ラベル製造時に使用する接着用溶剤である1,3-ジオキソラン、フィルム表面に画像を形成する場合の印刷用インクに含まれる溶剤である酢酸エチルに対する耐溶剤性が上記範囲であるとラベル製造時、あるいは印刷時の耐溶剤性に優れ、過剰な溶剤による溶解や膨潤による接着不良や外観不良、ブロッキングを防止する。上記耐溶剤性は、80%以下であるのが好ましく、ラベル製造時等の接着部の外観性

がさらに向上する。上記耐溶剤性は、さらに50%以下であるのが好ましく、印刷用インクに対する耐溶剤性がさらに向上し、印刷用インクの選択性が広がる。上記耐溶剤性は、特に20%以下であるのが好ましく、ラベル製造時等の接着部の外観性、および印刷部の外観性がさらに向上し、ポリエステル系樹脂フィルムに対し使用される鮮映性のインクも使用できる。なお、「フィルムを構成する層の1層以上が、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下である」とは、上記の層を構成する樹脂組成物からなるフィルム全体とほぼ同厚みのフィルムを1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であることを示す。

【0026】上記耐溶剤性を上記範囲方法とする方法としては、例えばフィルムの層構成の選択や、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、特にゴム成分を添加し、ゴム成分の種類や、ポリスチレン系樹脂とゴム成分の混合比率を調整する、ポリスチレンの立体規則性を高くするなどの方法が挙げられるが、低温収縮特性および高収縮性の点からは、各特性を有する樹脂からなる2層以上の多層構造とすることが好ましい。

【0027】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムあるいはフィルムを構成する少なくとも1層が、動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、かつフィルムを構成する層の1層以上またはフィルム全体の、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であってもよい。中谷、山田、等、第44回レオロジー討論会講演要旨集(1996)169~172頁によれば、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、アルファ分散、即ち熱収縮現象の原因となる緩和の分散とともに収縮が生じ、収縮終了時付近で、結晶化やゲル状構造の発生等による分散が生じる。結晶化やゲル状構造の発生等による分散が生じれば、収縮後の耐熱性や寸法安定性に優れる。アルファ分散以外の分散は、シンジオタクティックポリスチレンやその共重合体において多く見られる。

【0028】フィルムあるいはフィルムを構成する少なくとも1層の動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、例えば、動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸して得られる層を少なくとも1層有する。

【0029】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィ

ルムは、好ましくは、フィルムまたはフィルムを構成する少なくとも1層の動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、フィルムを構成する層の1層以上またはフィルム全体の、1, 3-ジオキソランまたは酢酸エチルに30秒間浸漬し、乾燥する処理後の処理前に対する重量減少率で示される耐溶剤性が98%以下であるのがよい。

【0030】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、主収縮方向において、70℃から10℃毎に100℃までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であるのが好ましい。最大熱収縮率が40%未満であると、一般に使用されるボトルの胴部分のラベル(胴ラベル)として使用する場合に収縮が不足し、ボトルに密着させにくくなる。さらに好ましくは、最大熱収縮率が50%以上であるのがよい。最大熱収縮率が50%以上であれば、高い収縮性の必要なPETボトルのラベルとしても収縮不足が生じない。さらに好ましくは最大熱収縮率が60%以上、特に好ましくは70%以上であるのがよい。最大熱収縮率が上記範囲であれば、複雑な形状の容器に対するフルラベルとしても収縮不足が生じない。

【0031】最大熱収縮率を上記範囲方法とする方法としては、例えば、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、特に熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成する素材の相溶状態の調整や、フィルムの製造条件の調整、特に高延伸倍率化、熱固定の低減等が挙げられる。

【0032】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材料として好適に用いられ、本発明のフィルムを用いることにより美しい外観を得ることができる。特に、本発明のフィルムにより構成されるラベルは、被覆性に優れ、容器の包装用として好適である。また、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、加熱保存容器への優れた適用性を有し、本発明のフィルムにより構成されるラベルを装着した容器等は、収縮後に高温条件下にさらされても、ラベルがその外観を安定して保持する。また、耐溶剤性に優れ、印刷時やラベル製造時の溶解や膨潤を防止して、接着不良や外観不良、ブロッキング等も生じない。さらに、低温収縮性に優れ、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有する。

【0033】以下に、試験例、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】試験例

1. 試験方法

(1) 耐溶剤性

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを、半調印刷による画像形成前の状態で、5cm×5cmのサイズに裁断したものを4枚作成して試験片とし、各試験片を20℃、50%RHの雰囲気下で1日シーズニングした後、秤量した重量をW1とする。続いて、各試験片を1、3-ジオキソラン、ま

$$W(\%) = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

【0035】(2) 熱収縮率

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを、主収縮方向を長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。該試験片を温度65℃に設定したウォーターバスの温湯中に10秒間浸漬する処理を行った。標線間の距離(X：単位mm)を測定

$$D(\%) = \{(200 - X) / 200\}$$

【0036】(3) 最大熱収縮率

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを、フィルムの縦方向及び横方向をそれぞれ長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。70℃から10℃毎に100℃までの各温度に設定した熱風循環式恒温器(株)鵬製作所製、FX-

$$D'(\%) = \{(200 - X') / 200\} \times 100$$

【0037】(4) 動的粘弾性

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの製造工程で得られる各未延伸シートを、MD方向を長手方向として、幅5mm、測定部長さ30mmとなるように裁断して試験片とした。該試験片について、伸縮モード、振動数50Hz、-20～250℃の温度範囲、昇温速度2℃/分の条件で動的粘弾性を測定し、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散の有無を確認した。

【0038】(5) 収縮斑

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムにメタリック裏印刷を施し、後述の角形耐熱PETボトル用ラベルとなるサイズ(主収縮方向が円形の断面となり、主収縮方向と直行する方向の長さが16cm)の円筒形にチューブ化してラベルを形成した。該ラベルを350ccの角形耐熱PETボトルに首部まで被せ、シュリンクトンネルを通過させた。シュリンクトンネルにおける条件は、第1ゾーンが70℃で滞留時間4.5秒、第2ゾーンが80℃で滞留時間5秒とした。シュリンクトンネル通過後、熱収縮したラベルの収縮むらによる印刷の濃淡を目視により、下記の基準に従って評価した。

◎：むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず、非常に良好

○：むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められ

たは酢酸エチル各40ml(直径10cmの深型シャーレ中)に30秒間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、150℃の熱風乾燥機中で30秒、さらに45℃の真空乾燥機中で1日乾燥し、さらに20℃、50%RHの雰囲気下で1日シーズニングして秤量した重量をW2とする。下記式1により、重量減少率Wを算出し、耐溶剤性とした。

式1

し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D(単位%)を下記の式2を用いて算出した。また、「主収縮方向」は、フィルムの縦方向及び横方向について、下記の最大熱収縮率を測定し、該最大熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。実施例及び比較例のフィルムにおいては横方向が主収縮方向であった。

$$\times 100$$

式2

1：ダンパー閉、クイックヒーターON)中に、試験片が恒温器の中央に位置するように静置し、それぞれ1分間加熱した。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、標線間の距離(X'：単位mm)を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D'(単位%)を下記の式3を用いて算出した。この長さ変化率D'の内、最大値を最大熱収縮率とした。

式3

ず、良好

△：むら、しわ、ゆるみ等の欠点が明確に認められ、良好でない

×：むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く、不良

【0039】(6) 印刷適性

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムにおける半調印刷の仕上がり具合をルーペを用い、目視によって評価した。

○：パターン通りの良好な印刷状態

△：ドット間に荒れが見られる。

×：ドットパターンが樹脂溶解によって流れた状態となっている。

【0040】(7) 接着適性

実施例1～8、比較例1、参考例1の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取ったフィルムロールを溶剤接着工程に通し、1、3-ジオキソランを用いて連続接着してチューブ状とした。これを裁断して100枚のチューブとし、積み重ねて1日放置した後、各ラベルの接着の仕上がり具合を目視で評価した。

○：透明で良好な接着状態

△：フィルムを溶剤が一部貫通し、フィルム表面を侵している。

×：フィルムを溶剤が貫通したり、ラベルのブロッキングが見られる。

【0041】2. 試験結果

上記試験(1)～(7)の結果を表2に示す。

【0042】

【実施例】【原料樹脂】表1に示す配合の各樹脂組成物（組成物A～H）をそれぞれ予め配合して熔融混練し、押し出してペレタイズし、チップとした後、乾燥した。

【0043】実施例1

表1における組成物Gと組成物Fとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Gが中心層（b層）、組成物Fが両表面層（a層、c層）となる3層を構成し、厚み比率がa層：b層：c層＝1：5：1となるように、マルチマニフォールドダイより255℃で熔融押出し、40℃の冷却ロールにエアナイフ法により密着させて冷却固化し、無定形シートを得た。該無定形シートを、110℃に予熱し、延伸温度73℃で横方向に倍率6、2倍に延伸した後、60℃で15秒熱固定処理を行った。厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。該フィルムの片面の全面に半調印刷により画像を形成し、実施例とした。

【0044】実施例2

表1における組成物Fと組成物Gとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Fが中心層（b層）、組成物Gが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0045】実施例3

表1における組成物Gと組成物Bとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Gが中心層（b層）、組成物Bが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0046】実施例4

表1における組成物Bと組成物Aとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Bが中心層（b層）、組成物Aが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0047】実施例5

表1における組成物Cと組成物Aとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Cが中心層（b層）、組成物Aが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得

た。

【0048】実施例6

表1における組成物Dと組成物Aとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Dが中心層（b層）、組成物Aが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0049】実施例7

表1における組成物Eと組成物Aとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Eが中心層（b層）、組成物Aが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0050】実施例8

表1における組成物Fと組成物Hとを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、組成物Fが中心層（b層）、組成物Hが両表面層（a層、c層）となる3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0051】比較例1

表1における組成物Fのみを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、中心層（b層）、両表面層（a層、c層）の3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0052】参考例1

表1における組成物Gのみを、それぞれ30mmφの単軸押出機に投入し、中心層（b層）、両表面層（a層、c層）の3層を構成するようにした以外は、実施例1と同様にして、厚さ50μmの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0053】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、特に耐溶剤性に優れ、また、低温収縮工程において十分な熱収縮率を有し、熱収縮時に、収縮工程での温度のゆらぎや不均一にかかわりなく均等に収縮して、収縮むらが発生せず、美麗な外観を呈する。さらに収縮後に高温条件下にさらされても、たるみやしわが発生せず、形態安定性に優れる。

【表1】

	ポリスチレン系樹脂 P S	ゴム成分 G	P S / G (重量比)	改質剤	滑剤
組成物A	4-メチルstyレン(40mol%)共重合 ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	8 / 2	ヘキサリンコ [※] ム (styレン 80wt%)	炭酸カル シウム
組成物B	4-メチルstyレン(40mol%)共重合 ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	6 . 5 / 3 . 5	ヘキサリンコ [※] ム (styレン 80wt%)	炭酸カル シウム
組成物C	4-メチルstyレン(40mol%)共重合 ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	6 . 5 / 3 . 5	ヘキサレン 水添物	炭酸カル シウム
組成物D	4-メチルstyレン(40mol%)共重合 ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	6 . 5 / 3 . 5	styレング [※] ラフト ポリブ [※] タジエン	炭酸カル シウム
組成物E	4-メチルstyレン(40mol%)共重合 ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	6 . 5 / 3 . 5	styレング [※] ラフト -styレン ブ [※] タジエンコ [※] ム	炭酸カル シウム
組成物F	ブ [※] タジック [※] リスチレン	G 1	8 / 2	—	炭酸カル シウム
組成物G	ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	6 . 5 / 3 . 5	—	炭酸カル シウム
組成物H	ジシ [※] オクタジック [※] リスチレン	G 1	9 / 1	—	炭酸カル シウム

ゴム成分 (G)

G 1 : スチレン (30wt%) - ブタジエンブロック共
重合体

改質剤 : 相溶性調整剤 (5重量部配合)

滑剤 : 1 μ m径 (0.05重量部配合)

【表2】

	層構成			(1) 耐溶剤性 (%)		(2) 熱収縮率 (%)	(3) 最大 熱収縮 率 (%)	(4) 動的 粘弾 性	(5) 収縮 斑	(6) 印刷 適性	(7) 接着 適性
	a 層	b 層	c 層	1,3- ジメチル	酢酸 エチル	65℃温湯 10秒					
実施例 1	F	G	F	32	31	15	66	有	○	○	○
実施例 2	G	F	G	9	13	25	62	有	○	○	○
実施例 3	B	G	B	32	32	24	75	有	◎	○	○
実施例 4	A	B	A	38	36	24	74	有	◎	○	○
実施例 5	A	C	A	35	35	13	72	有	◎	○	○
実施例 6	A	D	A	37	35	13	75	有	◎	○	○
実施例 7	A	E	A	36	29	15	76	有	◎	○	○
実施例 8	H	F	H	2	3	11	58	有	○	○	○
比較例 1	F	F	F	100	100	0	42	無	△～ ×	×	×
参考例 1	G	G	G	6	6	12	65	有	○	○	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
B 65 D 65/40
C 08 J 5/18
// C 08 L 25:04

識別記号
BSF
BSG
CET

F I
B 65 D 65/40
C 08 J 5/18
C 08 L 25:04

7-コード (参考)

BSF
BSGD
CET

(72) 発明者 早川 聡
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内
(72) 発明者 多保田 規
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 米田 茂
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内
(72) 発明者 野瀬 克彦
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内

F ターム(参考) 3E062 DA02 DA07
3E086 AA22 AB03 AC22 AD16 BA04
BA15 BB67 BB68 DA08
4F071 AA22 AA89 AF02Y AF61Y
AH04 AH05 AH06
4F100 AK12A AK12B BA02 BA03
BA07 EH20 EJ37 GB16 GB90
JA03A JA03B JB07